Beiträge zur Analyse organischer Arzneimittel.

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Paul Tunmann

aus Gera.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. September 1939.

Buchdruckerei Max Döres, Erlangen, Rückertstraße 1

1940

1940 №34

Dekan: Prof. Dr. J. Schwemmle.
Referent: Prof. Dr. R. Dietzel.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

SONDERABDRUCK
AUS

ZEITSCHRIFT FÜR UNTERSUCHUNG DER LEBENSMITTEL

FORTSETZUNG DER „ZEITSCHRIFT FÜR UNTERSUCHUNG DER NAHRUNGS- UND GENUSSMITTEL SOWIE DER GEBRAUCHSGEGENSTÄNDE"

HERAUSGEGEBEN VON

Dr. E. BAMES
PROFESSOR, OBERREGIERUNGSRAT IM REICHS- UND PREUSS. MINISTERIUM DES INNERN IN BERLIN

Dr. B. BLEYER
PROFESSOR AM UNIVERSITÄTS-INSTITUT FÜR PHARMAZEUTISCHE UND LEBENSMITTELCHEMIE UND VORSTAND DER DEUTSCHEN FORSCHUNGSANSTALT FÜR LEBENSMITTELCHEMIE IN MÜNCHEN

Dr. J. GROSSFELD
PROFESSOR UND WISSENSCH. MITGLIED ALS GRUPPENLEITER DER PREUSS. LANDESANSTALT FÜR LEBENSMITTEL-, ARZNEIMITTEL- UND GERICHTLICHE CHEMIE IN BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN W 9

HEFT 1/2. *(S. 1—240)* JANUAR/FEBRUAR 1940 79. BAND

Inhalt.

Adolf Juckenack zum Gedächtnis 1. — **Originalarbeiten:** Hugo Holthöfer: Über Rechtsbegriffe, insbesondere über den Lebensmittelbegriff 1. — Hugo Böttger: Stand und Entwicklung der Lebensmittelüberwachung 10. — A. Beythien: Über das Färben von Lebensmitteln 13. — J. Großfeld: Juckenacks Verdienste um die Lebensmitteluntersuchung 18. — W. Diemair, R. Strohecker und K. Reuland: Beitrag zur Kenntnis und Bestimmung der „Antioxygene" des Hafermehles 23. — A. Schloemer und W. Diemair: Versuche über die Hydrierung von Weizenlecithin 43*. — Josef Schormüller: Über die Ultraviolettspektren von Hefe- und Fleischextrakten 46*. — Felix Grandel und Hans Neumann: Beitrag zur Bestimmung des Vitamin E (der Tokopherole) 57. — H. Thaler und K. E. Schulte: Über den chromatographischen Nachweis der künstlichen Färbung der Lebensmittel I. 66*. — J. Großfeld: Zur Berechnung des Stärkesirupgehaltes nach Juckenack 77. — R. Dietzel, W. Paul und P. Tunmann: Zur Analyse organischer Arzneimittel. (Zugleich ein Beitrag für die toxikologische und lebensmittelchemische Analyse) 82*. — A. Brüning: Über den Nachweis von Cocain in der chemischen Toxikologie 93*. — H. R. Kanitz und U. Sellschopp: Die alimentäre Essigesterkurve im Blut, ihre Beeinflussung durch Hormone, durch Hormone und Glucose und durch Genußgifte. Ein Beitrag zur Frage des exogenen Blutalkohols 100*. — J. Großfeld: Ermittlung des Eigehaltes von Eierteigwaren und ihre Unterscheidung von Zubereitungen mit Pflanzenphosphatiden 113*. — August Beckel: Großzahlforschung in der Lebensmittelchemie: Buttersäurezahl 128*. — A. Schloemer: Zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Jahreszeit und Lichtbrechung des Butterfettes 138*. — Th. Sabalitschka: Ermittlung von Oxydationsschutzmitteln und deren Auswertung zum Schutze gegen nachteilige Autoxydationen 143*. — A. Heiduschka und F. Cicekdagi: Zur Kenntnis des türkischen Büffelmilchfettes 150. — E. Vollhase: Die Kennzeichnung der Grünung bei Gemüsekonserven. Ist die Zulassung der Grünung mit Kupfersalzen noch vertretbar? 153. — Ch. Schätzlein und E. Fox-Timmling: Untersuchungen über den Vitamin C-Gehalt von Gemüse und Obst 157. — Ch. Schätzlein: Die Bestimmung der gesamten Schwefligen Säure in Süßmosten 164. — C. Griebel und G. Heß: Der C-Vitamingehalt des Blütennektars bestimmter Labiaten 168*. — C. Griebel und G. Heß: Das Jodbindungsvermögen von Honig und Kunsthonig 171. — Heinrich Fincke: Über den Gehalt von Gebrannten Mandeln, Krokant und ähnlichen Zuckerwaren an Samenkernen und über die gewichtsmäßige Bestimmung dieses Gehaltes 177. — C. Griebel und G. Heß: Die Haltbarkeit abgepackter gemahlener Gewürze 184*. — G. Reif: Versuche über das Verhalten von Aluminium und Aluminiumlegierungen gegen Bier 191.

Referate: Allgemeines 198. — Allgemeine Bestandteile der Lebensmittel 199. — Forense Chemie 209. — Milch und Käse 218. — Speisefette und Speiseöle 223. — Getreide, Samen und Mühlenerzeugnisse 227. — Gärungs- und Stoffwechselvorgänge. Konservierungsmittel 233. — Wein und weinähnliche Getränke 235. — Trinkwasser. Mineralwasser 236. — Vorratspflege und Schädlingsbekämpfung 238. — Zubereitung der Lebensmittel. Diätfragen 239. — Lebensmittelkontrolle und Berichte von Untersuchungsämtern 240.

* *bedeutet „mit Abbildungen".*

Die **Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel** erscheint monatlich einmal mit der Beilage „Gesetze und Verordnungen sowie Gerichtsentscheidungen betr. Lebensmittel". Sie kann im In- und Auslande durch den Buchhandel bezogen werden. Der Preis beträgt für den Band (halbjährlich) RM 48.—.

Die Zeitschrift bringt, unterstützt von hervorragenden Fachgenossen, Originalarbeiten aus dem Gesamtgebiete der Lebensmittelchemie sowie der forensen Chemie und berichtet über die in anderen Zeitschriften veröffentlichten einschlägigen Arbeiten, über die Fortschritte auf verwandten Gebieten, über die Tätigkeit der Untersuchungsanstalten usw.

Den Verfassern von Originalbeiträgen werden bei rechtzeitiger Bestellung bis 60 Sonderdrucke ihrer Arbeit kostenfrei zur Verfügung gestellt, weitere Exemplare können gegen angemessene Berechnung bezogen werden.

Manuskripte und alle sonstigen für die Redaktion bestimmten Zuschriften sind zu richten an

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22/24
Fernsprecher 21 81 11.

Autoren-Register.

Abels, Julius C. 200.
Angeli, Yavier 206.
Astad, A. 225.
Astruc, H. 235.
Atkin, L. 232.
Baba, Shin-Ichiro 207.
Bailey, C. H. 228, 231.
Bamford, F. 211.
Bangert, Fritz 215.
Barssutzkaja, S. 207.
Beckel, August *128**.
Belfiori, O. 201.
Beloussow, W. A. 239.
Belval, H. 228.
—, Henri 229.
Berisso, Benjamin 210.
Berliner, Ernst 227.
Berlingozzi, Sergio 208.
Bernhard, K. 226.
Bertram, G. L. 206.
Beythien, A. *13.*
Bidenko, D. N. 217.
Blaszkowska, Z. 217.
Böttger, Hugo *10.*
Bohn, L. J. 231.
Boysen, H. H. 223.
Breton, R. 211.
Breutel, Erwin 214.
Brüning, A. *93**.
Bruère, P. 217.
Bull, Henry B. 207.
Busbey, Ruth L. 216.
Butterworth, S. Walter 232.
Canals, E. 236.
Castel, A. 235.
Caulfield, W. J. 218, 220.
Chaineux, Guy 221.
Cholak, Jacob 217.
Chrząszcz, Tadeusz 233.
Cicekdagi, F. *150.*
Colbeck, W. J. 232.
Colin, H. 228.
—, Henri 229.
Collet, H. 236.
Cook, W. H. 200.
Corran, H. S. 221.
Courtois, Jean 203.
Csiszár, Jozsef 233.
Cuthbertson, D. P. 199.
Dangoumau, A. 230.
Davies, W. L. 226.
Déribéré, Maurice 230.
Desnuelle, Pierre 201.
Deysher, E. F. 224.
Diemair, W. *23, 43**.
Dietrich, H. 210.
Dietzel, R. *82**.
Doehner, K. 208.
Drake, Nathan L. 216.
Dungern, Max Frhr. von 222.
Eckardt, O. 230.
Eggers, P. 215.
Espezel, P. 236.
Fedorow, N. P. 217.
Fernholz, E. 206.
Fincke, Heinrich *177.*
Fischer, Helmut 234.
—, O. 218.
Flaschenträger, B. 226.
Fornet, A. 231.
Fox-Timmling, E. *157.*
Frampton, Vernon L. 207.
Frey, Charles N. 232.
Freytag, Hans 234.
Frickhinger, H. W. 238.
Friedman, Irving 201.
Fromageot, Claude 201.
Fühner, H. 217.
Gangl, J. 210.
Gaptschenko, M. W. 211.
Garino, Mario 207.
Geiss 235.
Genevois, Louis 230.
Geoffroy, R. 230.
Gill, E. 226.
Glabau, Charles A. 232.
Glasman, B. 207.
Glock, Gertrude Evelyn 208.
Goldman, Pauline F. 232.
Gore, H. C. 201.
Grandel, Felix *57.*
Green, D. E. 221.
Griebel, C. *168**, *171*, *184**.
Griffon 211.
Großfeld, J. *18*, *77*, *113**.
Gründer, W. 229.
Gruschka, F. 234.
Guest, G. H. 229.
Habersin, J.-M. 213.
Hadley, F. B. 223.
Hahn, Georg 213.
Hanes, Charles S. 202.
Hankinson, C. L. 219.
Harral, J. C. 237.
Heiduschka, A. *150.*
Henry, Kathleen Mary 220.
Heß, G. *168**, *171*, *184**.
Hinsberg, K. 214.
Holm, George E. 224.
Holthöfer, Hugo *1.*
Holwerda, K. 205.
Hoton, L. 225.
Jackson, Christopher James 218.
Jacobsen, D. H. 224.
Jaulmes, P. 236.
Jeremin, G. P. 200.
Jesser, H. 232.
Ihlow, Fr. 231.
Ingleson, H. 238.
Jones, Tudor Stanley George 221.
Itallie, L. van 211.
Jurgensson, M. P. 227.
Kanitz, H. R. *100**.
Kehoe, Robert A. 217.
Kiermeier, F. 225.
King, C. G. 219.
Kirby, George W. 232.
Kittel, Walther 198.
Kobrin, S. M. 208.
Kohn, K. 234.
Kon, Stanisław Kasimierz 220.
Kooijmans, Johannes 236.
Koslowsky, M. T. 209.
Kozin, N. 240.
Krugers Dagneaux, E. L. 222.
Kühl, Hugo 231.
Küntzel, A. 208.
Larmour, R. K. 229.
Larsson, Richard 211.
Laurian, P. 216.
Lecoq, Henri 212.
Leditschke, Heinrich 213.
Leonhard, Karol 233.
Leopoldi, Grete 234.
Lifschitz, D. B. 228.
Lind, Gerhard 216.
Ling, Edgar Roberts 222.
Ljunggren, Gustaf 217.
Lojander, W. 222.
Lorenz, H. 234.
Lujkanowitsch, M. S. 217.
Manceau, P. 211.
Marcovitch, S. 237.
Margaillan, Louis 206.
Maring, Franz 239.
Martin, Vera Dawson 202.
Martini, Ardoino 210.
Matějovský, Ch. 232.
Matla, W. P. M. 237.
Mattill, Henry A. 200.
Mehlitz, A. 234.
Murlin, John R. 200.
Myrbäck, K. 208.
Naiduss, D. I. 239.
Nelz, Georg 222.
Neumann, Hans *57.*
Newton, J. Marshall 202.
Norman, Arthur Geoffrey 209.
Notkina, L. G. 228.
Ogawa, Masayoshi 200.
Olliver, Mamie 239.
Orella, Plutario R. 213.
Ostermayer, Hans 213.
Palmer, L. S. 218.
Paul, W. *82**.
Pavloff, Michel 230.
Penner, A. J. 209.
Percher, G. 233.
Pesez, M. 214.
Pfankuch, Edgar 203.
Pietrusky, F. 217.
Pizer, N. H. 222.
Posternak, Théodore 209.
Potel, Pierre 228.
Pulkki, L. H. 227.
Pustyl'nikowa, I. B. 240.
Puutula, K. 227.
Reif, G. *191.*
Reinhold, J. 238.
Reuland, K. *23.*
Ribereau-Gayon, J. 235.
Richardson, G. A. 219.
Riddell, W. H. 218, 220.
Ritter, W. 223, 225.
Ritterhoff 222.
Rose, R. C. 200.
Rosenfels, Richard S. 210.
Sabalitschka, Th. *143**.
Saitner, M. 223.
Schäffner, A. 233.
Schätzlein, Ch. *157*, *164.*
Scharpenak, A. E. 200.
Scheunert, A. 229, 239.
Schloemer, A. *43**, *138**.
—, Alfons 219.
Schmidt-Nielsen S. 225.
Schormüller, Josef *46**.
Schreiber, Walter 198.

Fortsetzung des Autorenverzeichnisses siehe III. Umschlagseite!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533919_0029

Zur Analyse organischer Arzneimittel.

(Zugleich ein Beitrag für die toxikologische und lebensmittelchemische Analyse[1].)

Von

R. Dietzel, W. Paul und **P. Tunmann.**

Mitteilung aus dem Institut für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

(*Eingegangen am 24. November 1939.*)

Kenntnisse über die Wirkung von tierischen und pflanzlichen Stoffen auf den lebenden Organismus existieren seit Menschengedenken. Das Bild wandelte sich aber, als Paracelsus die Chemie in den Kreis der wissenschaftlichen Betrachtung zog und mehr oder weniger zufällig fand, daß auch chemische Stoffe heilende Wirkungen auslösen können. Auf diese Weise vollzog sich die Verknüpfung der Chemie mit der Pharmazie. Während nun lange Zeit hindurch die Arzneimittel ausschließlich im Apothekenlaboratorium bereitet wurden, hatte in den letzten Jahrzehnten der gewaltige Aufschwung der pharmazeutisch-chemischen Industrie eine große Wandlung in der Herstellung der Heilstoffe im Gefolge. Einmal zwang die Technik einen großen Teil der Arzneimittel in ihren Produktionskreis, wobei ihr ihre wirtschaftliche Überlegenheit und die Möglichkeit, bei der Darstellung der Heilmittel modernste Hilfsmittel zu benützen, zu Hilfe kamen, zum anderen beschritt die Therapie mit der Ausdehnung ihrer Heilmethoden vielfach ganz neue Wege und benötigte hierzu besondere Medikamente. Man braucht nur an die Serum- und Immuntherapie, die Organo- und Chemotherapie zu denken, um zu erkennen, welch tiefgreifende Änderungen hier eingetreten sind. Diese Wandlung in der Arzneiherstellung hat je nach den in Frage kommenden Beteiligten eine recht verschiedenartige Beurteilung erfahren. Ohne diese Frage hier näher zu erörtern, sei festgestellt, daß sie in gewissem Sinne notwendig war und Vorteile gezeitigt hat. Aber ebenso sicher ist, daß sie von Auswüchsen und Schädigungen begleitet war, die nicht länger mehr geduldet werden können; sie führte zu äußerst verworrenen Zuständen in der Arzneimittelherstellung, denen unbedingt ein Ende bereitet werden muß.

Wurde durch diese Wandlung die praktische Pharmazie in ihren Grundlagen auf das empfindlichste getroffen, so sah sich die wissenschaftliche Pharmazie und mit ihr

[1] Bei der Niederschrift dieser Arbeit wurden in mir die starken Eindrücke wieder wach, die ich von Adolf Juckenack jedesmal empfing, wenn ich bei Beratungen im Reichsgesundheitsamt oder aus sonstigem Anlaß Gelegenheit hatte, mit ihm dieses oder jenes Problem der Lebensmittelchemie zu besprechen. Ich erinnere mich deutlich, daß er dabei auch den nachfolgend behandelten analytischen Fragen großes Interesse entgegenbrachte. Diese Fragen, die aus den angeführten Gründen heute aktueller geworden sind als damals, zeigen wie viele andere, welch enge Berührungen zwischen Lebensmittelchemie und Pharmazie bestehen. Im Hinblick auf die geplante Neuordnung des Studiums der Lebensmittelchemie ist es deshalb gerade im gegenwärtigen Zeitpunkt und an dieser Stelle wichtig, erneut zu betonen, daß Lebensmittelchemie und Pharmazie in weitem Umfang zusammengehören, in vieler Hinsicht aufeinander angewiesen sind und aus diesem Grunde auch gemeinsame Ausbildungsstätten auf unseren Hochschulen haben müssen. Heeresapotheker müssen und Anstaltsapotheker sollen gleichzeitig Lebensmittelchemiker sein. Darüber hinaus dürfen wir nicht aus dem Auge verlieren, daß viele unserer erfolgreichen Lebensmittelchemiker aus dem Apothekerstand hervorgegangen sind. Und einer der hervorragendsten unter ihnen war Präsident Adolf Juckenack. In Verehrung und Dankbarkeit gedenken wir heute seiner. R. Dietzel.

auch die Lebensmittelchemie vor erhöhte Verantwortlichkeit und eine Reihe neuer Aufgaben gestellt. Ihr Streben mußte sich zwangsläufig darauf richten, die Kenntnis der Arzneimittel, Drogen, Extrakte, Tinkturen usw. besonders nach der analytischen Seite zu fördern, um so eine Handhabe zu gewinnen, die Herstellung der Fabrikpräparate, die zu einer wilden Spezialitäten- und Geheimmittelflut anschwoll, einzudämmen.

Die erfolgreiche und rasche analytische Behandlung der Fabrikpräparate setzt einen zweckmäßigen Analysengang voraus. Wenn auch bereits recht bemerkenswerte Versuche in dieser Richtung vorliegen, so sind Erweiterungen und Ergänzungen auch von anderer Seite anzustreben; denn nur aus der Arbeit vieler wird schließlich der allen Anforderungen gerecht werdende Analysengang erstehen.

Die im deutschen Schrifttum vorhandenen Analysengänge gehen im wesentlichen auf Arbeiten von Stas-Otto, Draggendorff, Kippenberger, Gadamer, Staudinger, Pollack, Rojahn und Winterfeld zurück.

Von ausländischen Autoren sind zu erwähnen Obergard, M. Marchionni, A. Angeletti, Ter Meulen, O. Kamm, L. Shriner und C. Fuson sowie M. Perkin.

Gadamer[1] scheidet die organischen Stoffe in flüchtige und nichtflüchtige durch Destillation. Die nichtflüchtigen Bestandteile werden durch Ausschüttelung aus verschiedenen Medien in einzelne Gruppen getrennt, in denen dann die Identifizierung der einzelnen Stoffe vorgenommen wird. Die Ausschüttelung lehnt sich an die Verfahren von Stas-Otto, Dragendorff und Kippenberger an. Die Zahl der zu erfassenden Stoffe ist allerdings von Gadamer wesentlich erweitert worden, indem neben den Alkaloiden, Glykosiden und Bitterstoffen eine große Zahl synthetischer Arzneimittel aufgenommen wurde.

Diesem System schließen sich mit mehr oder weniger großen Abweichungen die bemerkenswerten Arbeiten von Winterfeld[2] sowie von Rojahn[3] mit Mitarbeitern an. Das Prinzip der Scheidung und Trennung ist das gleiche. Während aber die Arbeiten von Rojahn hauptsächlich für den erfahrenen Analytiker und für bestimmte Spezialgebiete gedacht sind, ist der Analysengang von Winterfeld allgemeiner und in erster Linie auf das Hochschulpraktikum zugeschnitten. Winterfeld setzt der eigentlichen Analysierung die Ausführung von weit über 20 Vorproben voran. Das Ausschüttelungsverfahren ist wesentlich erweitert, während der Identifizierung der einzelnen Bestandteile wenig Platz eingeräumt ist und dabei vielfach auf Reaktionen im Schrifttum verwiesen wird.

Der bekannte und bewährte Staudingersche[4] Analysengang, der ebenfalls auf dem Grundprinzip der Löslichkeit und Flüchtigkeit aufgebaut ist, hat für viele Zwecke einen zu breiten Rahmen. Nach seinen eigenen Angaben nimmt eine Analyse mit 3—5 Bestandteilen in der Regel eine Zeit von 3—4 Wochen in Anspruch. Für die Identifizierung der einzelnen Stoffe wird ebenfalls die Spezialliteratur herangezogen.

Im Gegensatz zu den bisher aufgeführten Autoren nimmt Pollack, der für „Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden" einen Analysengang bearbeitet hat, die Trennung in bestimmte Stoffgruppen nicht auf Grund von Flüchtigkeit und Löslichkeit, sondern durch chemische Agenzien vor.

Es wäre verfehlt, über den einen oder anderen Analysengang den Stab zu brechen. Notwendig ist vielmehr, die Gesichtspunkte klar herauszustellen, die für den betreffenden Zweck, dem er dienen soll, von Wichtigkeit sind.

Ein Analysengang, der, wie der vorliegende, im lebensmittel- bzw. pharmazeutisch-chemischen Hochschulunterricht bei der Ausbildung der Studierenden Verwendung

[1] Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie. Göttingen: Verlag Vandenhoeck u. Ruprecht 1909.

[2] Einführung in die organisch-präparative pharmazeutische Chemie. Dresden: Verlag Th. Steinkopff 1937.

[3] Beiträge zur pharmazeutischen Analyse. Halle a. d. S.: Akad. Verlag.

[4] Anleitung zur organischen qualitativen Analyse. Berlin: Verlag Julius Springer 1939.

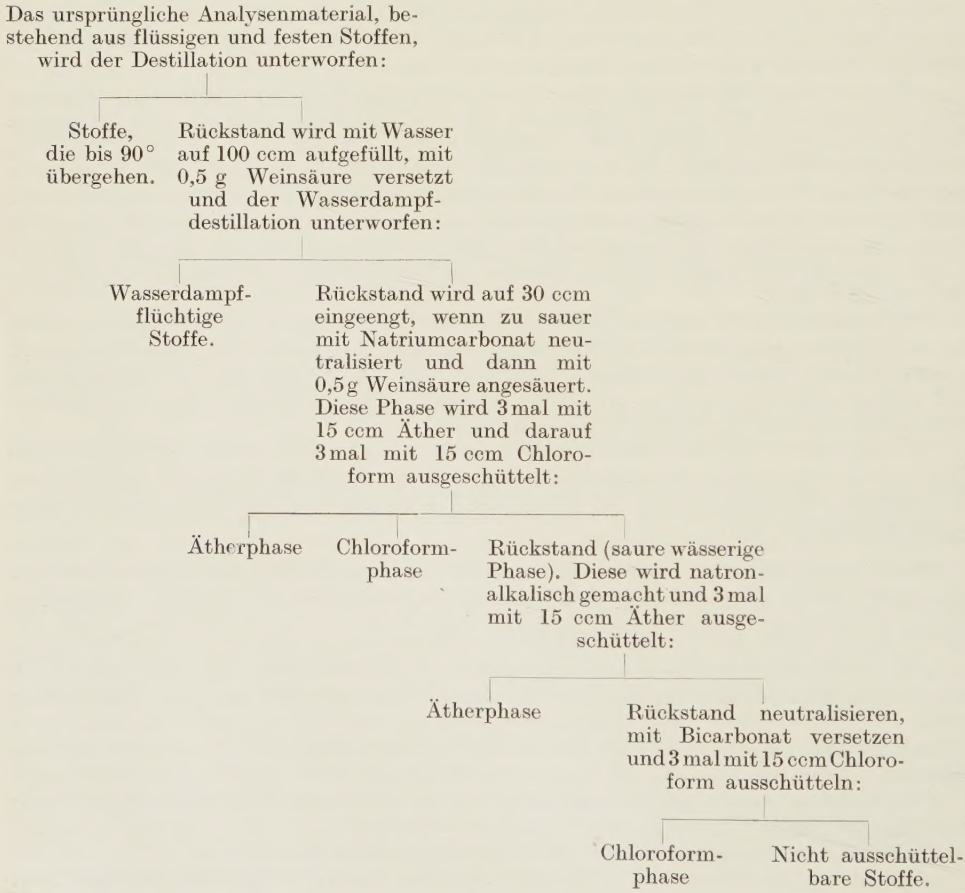
finden soll, muß übersichtlich sein. Es muß ihm eine einheitliche Linie zugrunde liegen, die dem Studierenden ein klares Bild von den auszuführenden Operationen gibt. Weiterhin darf er nicht zu breit sein, wenn auch möglichst viele Stoffklassen berücksichtigt werden müssen. Schließlich sollen die zur Identifizierung der einzelnen Stoffe benützten Reaktionen angegeben sein; denn der Student besitzt noch nicht die erforderliche Erfahrung, um beurteilen zu können, welche Reaktionen im einzelnen zur Erkennung der betreffenden Stoffe am besten geeignet sind. Damit soll aber nicht etwa zum Ausdruck gebracht werden, daß das zur Vertiefung der Kenntnisse unbedingt notwendige Literaturstudium entbehrlich wäre.

Diese Gesichtspunkte wurden der Ausarbeitung des im folgenden beschriebenen Analysenganges, bei dem auf sparsamen Materialverbrauch und geringen Zeitaufwand Wert gelegt wurde, zugrunde gelegt.

Der Analysengang.

Der Analysengang (Tab. 1) ist auf die grundlegenden Verfahren der Destillation und Ausschüttelung aufgebaut. Dabei wird in der Weise vorgegangen, daß bei

Tabelle 1. Übersicht über den Analysengang.



Vorhandensein flüssiger Bestandteile das Untersuchungsmaterial einer einfachen Destillation unterworfen wird, wobei die bis 90° übergehenden Bestandteile gesondert aufgefangen werden. Der Rückstand wird bei positivem Befund wasserdampfflüchtiger Stoffe mit Wasserdampf destilliert, bis ungefähr 200—300 ccm übergegangen sind. Der Destillation schließt sich die Ausschüttelung an, die nicht nur die Trennung von den nicht direkt ausschüttelbaren Stoffen, sondern auch eine Gruppenbildung ermöglicht, die ihrerseits eine Scheidung der einzelnen Stoffe erlaubt.

Zu deren Identifizierung wurden nach Möglichkeit nur solche Reaktionen herangezogen, die auch bei Gegenwart anderer Substanzen zu einem eindeutigen Ergebnis führen.

Diese Auswahl war nicht immer leicht, und in manchen Fällen gelang es trotz vieler Versuche bisher noch nicht, in jeder Hinsicht befriedigende Nachweismöglichkeiten aufzufinden.

Die Identifizierung der durch Destillation bis 90° übergehenden Bestandteile.

Die bis 90° übergehenden Bestandteile des Untersuchungsmaterials werden fraktioniert destilliert, wobei das Destillat in einzelne Gruppen getrennt werden kann. Schwierig wird eine vollständige Trennung sein, wenn die Gesamtdampfdruckkurven ein Maximum oder ein Minimum durchlaufen. Im ersteren Falle erhält man im Destillat ein konstant siedendes Gemisch, im Rückstand die darüber hinaus überschüssige Komponente. Im letzteren Falle wird ein konstant siedendes Gemisch zurückbleiben, während der überschüssige Bestandteil abdestilliert. Praktisch läßt sich das Ergebnis durch besondere Destillieraufsätze, besonders solche der Rückflußkühlung, günstiger gestalten. Im Rückflußkühler wird der Dampf mehr oder weniger kondensiert, wobei der schwerer flüchtige Anteil bevorzugt wird. Damit nimmt aber der Gehalt an leichter flüchtigen Bestandteilen immer mehr zu, und bei hinreichend langsamem Sieden erhält man in der Vorlage die fast reine, leichter flüchtige Komponente. Als recht brauchbar erweist sich die Widmer-Spirale.

In der Gruppe der bis 90° destillierenden Bestandteile treten unter anderem folgende Stoffe auf: Acetaldehyd (Sdp. 21°), Äther (34,5°), Äthylbromid (38,5°), Aceton (56,5°), Chloroform (61°), Methanol (66°), Essigseter (77°), Äthanol (78,4°), Benzol (80,2°), Isopropanol (82,8°).

Gewisse Anhaltspunkte für das Vorhandensein dieser Stoffe liefert bereits die durch Destillation bis 90° erfolgte Abtrennung vom Untersuchungsmaterial, so daß in manchen Fällen eine fraktionierte Destillation überflüssig ist. Handelt es sich um ein Gemisch vorstehender Stoffe, so ist es zweckmäßig, an Hand von Vorproben auf die Natur des betreffenden Stoffes zu schließen. Man verfährt dabei folgendermaßen[1].

Acetaldehyd, Aceton: Nachweis mit 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin im hängenden Tropfen am Objektträger unter dem Mikroskop (vgl. Mikrophotographien in Abb. 1 und 2, S. 86).

Äthylbromid, Chloroform und andere halogenhaltige Stoffe: Nachweis mittels der Beilsteinschen Probe. An einen in einem Kork befestigten Kupferdraht bringt man nach dessen Ausglühen und Erkalten eine Spur Untersuchungsmaterial und erhitzt den Draht im äußeren Teil der Bunsenflamme. Bei Anwesenheit von Halogenverbindungen färbt sich die Flamme grün.

[1] Einzelheiten über die hier und im folgenden angeführten Erkennungsreaktionen siehe P. Tunmann, Diss. Erlangen 1939. Literaturnachweise ebenda.

Primäre und sekundäre Alkohole: Nachweis durch Überführung in Alkali-Xanthogenate, die mit Molybdaten in mineralsaurer Lösung violette, in Chloroform lösliche Verbindungen geben. Stoffe mit einer CH_2—CO—CH_2-Gruppe reagieren ähnlich, die Molybdatniederschläge sehen in diesem Falle schokoladenbraun aus.

Abb. 1. 2, 4-Dinitrophenylhydrazon des Acetons.

Nach diesen Proben erfolgt der Nachweis der einzelnen Stoffe in den entsprechenden Fraktionen der Destillation.

Acetaldehyd: Ergänzender Nachweis nach Simon. Bei Zusatz einiger Tropfen einer wässerigen Lösung von Piperazin oder Trimethylamin sowie etwas stark verdünnter, eben gefärbter Nitroprussidnatriumlösung entsteht nach kräftigem Schütteln Blaufärbung. Reaktion noch positiv in Verdünnung 1:25000.

Aceton: Ergänzender Nachweis mit Salicylaldehyd. Man versetzt mit festem Ätzkali, erwärmt auf 70° und setzt, ohne dessen Auflösung abzuwarten, 10 Tropfen einer 10proz. alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd zu. Dabei zeigt das ungelöste Ätzkali purpurroten Rand. Nach Auflösung wechselt die Farbe der Flüssigkeit von Gelb über Purpurrot nach Karmoisinrot; Anwesenheit von Acetaldehyd stört nicht.

Äther: Nachweis durch Überführung in Äthyljodid mit Jodwasserstoff; daneben läßt sich zu seiner Identifizierung das 3, 5-Dinitrobenzoat heranziehen: Man erhitzt (etwa 1 ccm) mit 0,5 g 3, 5-Dinitrobenzoylchlorid bei Gegenwart von etwa 0,1 g fein gepulvertem, wasserfreien Zinkchlorid in trockenem Reagensglas auf dem Ölbad unter Rückfluß etwa eine Stunde lang. Das entstehende Reaktionsprodukt zeigt nach Umkrystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff Schmp. von 92—93°. — Außerdem Nachweis an Hand des niedrigen Sdp. und spezifischen Geruches.

Abb. 2. 2, 4-Dinitrophenylhydrazon des Acetaldehyds.

Äthylbromid: Man versetzt mit wässerigem Alkali und schüttelt kurz. Der entstehende Alkohol wird wie oben nach Überführung in das Xanthogenat mit Molybdat nachgewiesen. Oder er wird zu Aldehyd oxydiert und als solcher identifiziert. Nachweis des Bromids durch Oxydation des Bromions mit Chloramin und Ausschütteln mit Chloroform.

Chloroform: Nachweis durch Isonitrilreaktion oder Reaktion von Guareschi-Lustgarten: Bei Gegenwart von Alkali entsteht mit Resorcin rote, mit α- oder β-Naphthol blaue bzw. blaugrüne Färbung.

Bei positivem Ausfall der Vorproben auf primäre und sekundäre Alkohole stellt man Fraktionen im Bereich der Siedepunkte der im folgenden nachzuweisenden Alkohole her.

Methanol: Nachweis durch Oxydation mit Kaliumpermanganat zu Formaldehyd und dessen Identifizierung mit Guajacol-Schwefelsäure nach DAB. 6 oder besser mit Kaliumsulfoguajacolicum und Schwefelsäure. Gleichzeitig kann auf Aceton geprüft werden mit Nitroprussidnatrium und Natronlauge; doch ist die oben erwähnte Probe mit 2, 4-Dinitrophenylhydrazin einfacher.

Isopropanol: Der Nachweis wird entweder verbunden mit dem auf Methanol — das

Alkoholgemisch wird im Reagensglas mit Bromwasser versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt, so daß das entstehende Aceton sich an den kälteren Teilen des Rohres kondensieren kann; Nachweis des Acetons wie oben — oder nach Boehm und Bodendorf: Ein Teil der bei 75—80° erhaltenen Fraktion wird mit einer frisch bereiteten Lösung von 0,2 g m-Nitrobenzaldehyd in 10 ccm konz. Schwefelsäure unterschichtet. Es entsteht ein karminroter Ring. Nach dem Erhitzen teilt sich die rote Farbe der ganzen unteren Schicht mit und leuchtet im Ultraviolettlicht gelb auf.

Äthanol: Nachweis — verbunden mit dem des Methanols — durch Oxydation zu Acetaldehyd, der, wie oben angegeben, identifiziert wird.

Essigester: 2—3 Tropfen der Fraktion 75—80° werden mit 2 Tropfen 30proz. Kalilauge und 1 Tropfen Phenolphthaleinlsöung versetzt und umgeschüttelt. Verschwinden der Rotfärbung und Prüfung auf Essigsäure sowie Äthanol in bekannter Weise zeigen Essigester an.

Benzol: Verdünnung der betreffenden Fraktion mit Wasser ergibt Trübung oder Überführung des Benzols in Anilin und dessen Erkennung mit der Indophenol- oder Isonitrilreaktion.

Die Wasserdampfdestillation.

Durch Wasserdampfdestillation wird ein großer Teil von Stoffen erfaßt, der sich gut analysieren läßt. Von wasserdampfflüchtigen Bestandteilen kommen im Hinblick auf den Zweck vorliegender Arbeit in Frage: Acetylsalicylsäure, Ameisensäure, Amylenhydrat, Benzaldehyd, Benzoesäure, Chloralhydrat, Essigsäure, Formaldehyd, Guajacol, Menthol, Paraldehyd, Phenol, β-Naphthol, Salicylsäure, Salol, Urethan, Bromoform.

Diese Stoffe lassen sich chemisch in saure und neutrale scheiden und können samt und sonders aus saurer Lösung erfaßt werden, da die Neutralstoffe bei jedem p_H abdestillieren. Dabei gehen zuerst die Halogenderivate und Alkohole, anschließend die Aldehyde, Ketone, Phenole und Säuren und zuletzt die Ester über.

Der Nachteil der Wasserdampfdestillation, daß verhältnismäßig lange Zeit destilliert werden muß, wenn erschöpfend gearbeitet werden soll, fällt hier weg, da im allgemeinen ein Vorlauf von 200—300 ccm für die Prüfungen ausreicht. Ferner läßt sich die Schwierigkeit bzw. die Gefahr, daß das Untersuchungsmaterial infolge der relativ hohen Temperatur selbst in mäßig saurem Medium weitgehend verändert wird und die im Rückstand verbliebenen Stoffe sich manchmal schwer, ja unter Umständen überhaupt nicht auffinden lassen, ausschalten, wenn auf zersetzliche Stoffe direkt aus dem Analysenmaterial geprüft wird. Der nach der Wasserdampfdestillation verbleibende Rückstand darf jedenfalls zu einer weiteren Prüfung auf diese Stoffe nicht verwendet werden. Die Frage, ob überhaupt wasserdampfflüchtige Stoffe vorhanden sind, kann bequem und schnell mit Hilfe einer Mikrodestillationsapparatur entschieden werden, die eigens zu diesem Zweck konstruiert wurde[1].

Trennung der mit Wasserdampf flüchtigen Stoffe in einzelne Gruppen.

A. Beythien und P. Atenstädt[2] haben vor längerer Zeit die Analyse eines Gemisches von Salicylsäure, Menthol, Phenol, Salol und Salimenthol beschrieben. Dieser Trennungsgang, der sich auch für unsere Zwecke als brauchbar erwies, wurde weiter ausgebaut (vgl. Tab. 2).

Das Wasserdampfdestillat wird mit Natriumbicarbonat alkalisiert und dann mit Petroläther ausgeschüttelt. In die Petrolätherphase gehen dabei: Bromoform, Menthol, Benzaldehyd, Paraldehyd, Salol und Amylenhydrat. Der Petroläther wird abdestilliert, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und verseift. Nach der Verseifung wird aber-

[1] P. Tunmann, l. c. [2] Diese Z. **14**, 392 (1907).

mals mit Petroläther ausgeschüttelt und die zurückbleibende alkalisch wässerige Flüssigkeit angesäuert. Aus der sauren Flüssigkeit nimmt Petroläther Salicylsäure (die eine Komponente des Salols), Äther, Phenol (die andere Komponente des Salols) auf.

Die ursprünglich mit Natriumbicarbonat alkalisierte und mit Petroläther ausgeschüttelte Flüssigkeit wird weiterhin mehrmals mit Äther behandelt, welcher unverestertes Phenol, Guajacol, β-Naphthol, Chloralhydrat, Benzaldehyd (in geringen Mengen) und Urethan aufnimmt.

Die verbleibende wässerige Phase wird angesäuert und erneut mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherphase enthält unveresterte Salicylsäure, Acetylsalicylsäure und Benzoesäure.

In der sauren wässerigen Phase bleiben zurück: Ameisensäure, Essigsäure und Formaldehyd.

Tabelle 2. Trennung der wasserdampfflüchtigen Bestandteile.

Gesamtwasserdampfdestillat mit Natriumbicarbonat alkalisieren und mit Petroläther ausschütteln:

Wässerige Phase mit Äther ausschütteln:	Petrolätherphase abdampfen, mit Alkohol aufnehmen, verseifen, mit Petroläther ausschütteln:
Ätherphase: unverestertes Phenol, Guajacol, β-Naphthol, Chloralhydrat, Benzaldehyd (in geringen Mengen), Urethan. Gruppe 1	Wässerige Phase ansäuern, mit Äther ausschütteln:
	Ätherphase: unveresterte Salicylsäure, Acetylsalicylsäure, Benzoesäure Gruppe 2
	Wässerige Phase: Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure Gruppe 3
Petrolätherphase: Menthol, Bromoform, Benzaldehyd, Paraldehyd, Amylenhydrat Gruppe 4	Alkoholische Lösung ansäuern, mit Petroläther ausschütteln:
	Petrolätherphase: veresterte Salicylsäure (Salol).
	Alkoholische Lösung mit Äther ausschütteln: Ätherphase: verestertes Phenol (Salol).

Das hier beschriebene Ausschüttelungsverfahren, das umständlich erscheint, besitzt den Vorzug großer Genauigkeit.

Gruppe 1 (vgl. Tabelle 2).

Die von der ersten Petrolätherausschüttelung her verbliebene natriumbicarbonatalkalische wässerige Phase wird mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit frisch geglühtem Natriumsulfat eine Stunde lang getrocknet und auf Phenol, Guajacol, β-Naphthol, Chloralhydrat, Urethan und Benzaldehyd (geringe Menge) geprüft.

Als Nachweisreaktionen haben sich die folgenden als zweckmäßig erwiesen:

Phenol (auch neben Guajacol): Mit Millons Reagens, als Tribromphenol oder Reaktion nach Eykmann.

Guajacol: Verhalten gegen konz. Salpetersäure.

β-Naphthol: Reaktion nach G. de Haas mit Eisessig und konz. Schwefelsäure.

Chloralhydrat: Mit Nesslers Reagens oder Ammonsulfid (Reaktion von Ogston) im Wasserdampfdestillat oder als Chloroform im alkalischen Medium.

Urethan: Bildung von Ammoniak beim Kochen mit Natronlauge.

Gruppe 2 (vgl. Tabelle 2).

Die natriumbicarbonat-alkalische, mit Äther ausgeschüttelte wässerige Phase wird nach Ansäuerung erneut mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet, der Äther abgedampft und der Rückstand auf Salicylsäure, Acetylsalicylsäure und Benzoesäure geprüft.

Salicylsäure: Mit Eisen-3-chlorid.

Benzoesäure: Mit Eisen-3-chlorid.

Acetylsalicylsäure: Nachweis schwieriger, da bei der Wasserdampfdestillation teilweise Spaltung in Essigsäure und Salicylsäure erfolgt. Positiver Befund von Essigsäure und Salicylsäure.

Gruppe 3 (vgl. Tabelle 2).

Die zum Schluß verbleibende saure wässerige Phase wird zunächst auf Formaldehyd geprüft.

Formaldehyd: Nach Marquis mit Morphin und konz. Schwefelsäure oder nach Hehner mit Milch, Salzsäure und Eisen-3-chlorid oder mit 2, 4-Dinitro-phenylhydrazin.

Dann wird die Flüssigkeit mit Calciumcarbonat neutralisiert und zur Trockne verdampft. Bei positivem Befund von Formaldehyd wird der Rückstand $^1/_2$—1 Stunde lang auf 130° erhitzt und sodann auf Ameisensäure und Essigsäure geprüft.

Ameisensäure: Mit ammoniakalischer Silberlösung oder Sublimatlösung oder Tüpfelreaktion nach Feigl und Frehden mittels des Eisen-3-salzes der Formhydroxamsäure.

Essigsäure: Überführung in Aceton und dessen Nachweis nach Legal oder nach Feigl, Vasquez und Zappert.

Gruppe 4 (vgl. Tabelle 2).

Die nach Verseifung der alkoholischen Lösung durch Ausschüttelung mit Petroläther erhaltene Lösung wird abgedampft und der Rückstand mit 5 ccm Alkohol aufgenommen. Die alkoholische Lösung enthält Menthol, Bromoform, Benzaldehyd, Paraldehyd, Amylenhydrat.

Bromoform: Nach Guareschi-Lustgarten mit Resorcin und Alkali.

Paraldehyd: Depolymerisation zu Acetaldehyd, der als 2, 4-Dinitro-phenylhydrazon im hängenden Tropfen am Objektträger charakteristische Krystalle bildet, oder nach Simon mit Piperazin und Nitroprussidnatrium nachgewiesen wird.

Menthol: Nach O. Carletti mit Piperonal in konz. Schwefelsäure oder Oxydation mit Dichromat zu Menthon und Nachweis desselben als 2, 4-Dinitro-phenyl-hydrazon.

Amylenhydrat: Oxydation mit Permanganat zu Aceton oder mit Alkohol, konz. Schwefelsäure und Weinsäure oder mit Vanillin und konz. Schwefelsäure.

Die Ausschüttelung (vgl. Tabelle 3).

Die Stoffe, die auf dem Wege der Destillation und Wasserdampfdestillation nicht zu erfassen sind, werden durch Ausschüttelung ermittelt. Zu diesem Zweck wird das ursprüngliche Analysenmaterial oder, falls hitzeunbeständige Stoffe nicht vorhanden sind, der nach der ersten Destillation bzw. nach der Wasserdampfdestillation verbleibende

Rückstand entweder mit Wasser auf 30 ccm aufgefüllt oder auf dieses Volumen eingeengt. Dann wird mit Weinsäure angesäuert und 3mal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge enthalten die aus weinsaurer Lösung ausschüttelbaren Bestandteile, die ihrer Natur nach Säuren, schwache Basen oder neutrale Stoffe sein können. Die Ausschüttelung der mit Weinsäure angesäuerten Flüssigkeit wird sodann in gleicher Weise mit Chloroform wiederholt, das für einige Stoffe dieser Gruppe ein besseres Lösungsvermögen besitzt.

Die wässerige weinsaure Phase wird mit 20 ccm Äther versetzt, sodann mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und 2mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge enthalten stärkere Basen ohne Phenolcharakter.

Tabelle 3. Trennung der durch Ausschüttelung erfaßbaren Stoffe.

Das zur Ausschüttelung vorbereitete Untersuchungsmaterial wird mit Weinsäure angesäuert und 3mal mit 15 ccm Äther ausgeschüttelt:

Ätherphase: Phanodorm, Sulfonal, Luminal, Veronal, Resorcin, Bromural, Pellidol, Salipyrin, Acetanilid, Phenacetin, Milchsäure.

Die wässerige, weinsaure Phase wird 3mal mit 20 ccm heißem Chloroform ausgeschüttelt:

Clororformphase: Atophan, Coffein, Pyramidon, Theobromin.

Die wässerige weinsaure Phase wird mit 20 ccm Äther versetzt und schwach natronalkalisch gemacht. Sodann wird 2mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt:

Ätherphase: Veratrin, Anaesthesin, Antipyrin, Chinin, Novocain, Atropin, Strychnin, Pyramidon.

Die wässerige, natronalkalische Lösung wird neutralisiert und mit Natriumbicarbonat versetzt. Nun wird 3mal mit je 15 ccm Chloroform ausgeschüttelt:

Chloroformphase: Morphin, Orthoform, Pilocarpin.

Die nicht ausschüttelbaren Stoffe.

Die wässerige natronalkalische Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert, mit Natriumbicarbonat versetzt und sofort mit heißem Chloroform mehrmals ausgeschüttelt. Aufgenommen werden Pilocarpin sowie Phenolbasen, wie Morphin und Orthoform.

In der wässerigen Lösung bleiben die nicht ausschüttelbaren Stoffe zurück, die gesondert nachgewiesen werden müssen.

Nachweis der aus weinsaurer Lösung mit Äther ausschüttelbaren Stoffe.

Die aus weinsaurer Lösung durch Ausschütteln erhaltenen vereinigten Ätherauszüge werden 3mal mit 15 ccm 2proz. Sodalösung behandelt. Dabei werden von der Natriumcarbonatlösung aufgenommen: Phanodorm, Luminal, Veronal, Resorcin, Salipyrin. In der Ätherphase bleiben zurück: Sulfonal, Bromural, Pellidol, Acetanilid, Phenacetin.

Zum Nachweis der in der Ätherphase verbleibenden Stoffe dient der nach Abdampfen des Äthers entstehende Rückstand.

Sulfonal: Bildung von Mercaptan, Nachweis von Schwefelwasserstoff.
Bromural: Bildung von Isovaleriansäure, Bildung von Bromid und Ammoniak.
Pellidol: Nachweis nach DAB. 6.
Acetanilid: Bildung von Anilin und Isonitril.
Phenacetin: Überführung in Nitrophenacetin.

Die Natriumcarbonatlösung (s. oben) wird mit Essigsäure schwach angesäuert und 3mal mit je 10 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden eingedampft. Der Rückstand wird zum Nachweis der einzelnen Stoffe benützt, wobei zunächst eine Gruppenprüfung auf Barbitursäurederivate erfolgt. Dazu wird ein Teil des Ätherrückstandes mit Alkohol aufgenommen und nach Zusatz von 2 Tropfen Kobaltnitratlösung mit Ammoniak versetzt. Violettfärbung zeigt diese Stoffgruppe an.

Phanodorm: Rotfärbung bei Einwirkung von Resorcin und Schwefelsäure; Rotbraunfärbung mit Fröhdes-Reagens.

Luminal und Veronal: Ein Teil des Ätherrückstandes wird mit 2 ccm Sodalösung auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in 2 ccm Wasser aufgelöst und abermals zur Trockne verdampft. Ein Teil des Rückstandes wird in der Kälte mit Alkohol verrieben, das Filtrat mit Kobaltnitrat und Ammoniak allgemein auf Barbitursäurederivate und der Alkoholrückstand mit Schwefelsäure und Natriumnitritlösung auf Luminal geprüft (Gelbfärbung). Daneben Prüfung nach Denigès mit Mercurisulfatlösung. Der andere Teil des obigen Ätherrückstandes dient der Prüfung auf Veronal. Nachweis mit Natriumnitrit, Schwefelsäure, Natronlauge (orange Färbung).

Resorcin: Reaktion nach Guareschi-Lustgarten oder mittels Kaliumcyanid und Kupfersulfat oder mit Weinsäure und Schwefelsäure.

Salipyrin: Reaktionen, die für Salicylsäure und Antipyrin charakteristisch sind.

Milchsäure: Mit Schwefelsäure und Guajacol oder Fällung mit ammoniakalischem Bleiessig bei Gegenwart von Weingeist.

Nachweis der aus weinsaurer Lösung mit Chloroform ausschüttelbaren Stoffe.

Nach Abtrennung der Ätherphase wird die weinsaure Lösung mit heißem Chloroform ausgeschüttelt. Aus der chloroformischen Lösung wird das Chloroform abdestilliert und der Rückstand geprüft auf:

Atophan: Überführung in Natriumsalz oder Farbreaktion mit rauchender Salzsäure und α-Naphthol.

Pyramidon (außer in dieser Gruppe in der Ätherphase durch Ausschütteln aus natronalkalischer Lösung zu erfassen): Niederschlag mit Nesslers Reagens, Violettfärbung mit Schwefelsäure und Kaliumnitrit.

Coffein: Murexidreaktion.

Theobromin: Murexidreaktion.

Nachweis von Coffein und Theobromin nebeneinander auf Grund verschiedener Löslichkeit in Wasser, ferner durch Sublimation oder nach Girard.

Nachweis der aus natronalkalischer Lösung mit Äther ausschüttelbaren Stoffe.

Die mit Äther versetzte und schwach natronalkalisch gemachte Lösung wird 3mal mit je 20 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge werden eine Stunde lang mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Sie enthalten:

Anaesthesin: Farbreaktion mit Schwefelsäure und Salpetersäure, ferner mit Eisessig und Bleidioxyd, Diazoreaktion.

Antipyrin und Pyramidon: Farbreaktion mit salpetriger Säure; außerdem Violettfärbung mit Wasserstoffperoxyd, die für Pyramidon charakteristisch ist.

Atropin: Honigähnlicher Geruch beim Erhitzen mit Schwefelsäure und nachfolgendem Verdünnen mit Wasser; ferner Reaktion nach Vitali.

Chinin: Thalleiochinreaktion (sie wird aber bei Gegenwart von Antipyrin und Pyramidon gestört); blaue Fluorescenz mit Sauerstoffsäuren (Schwefelsäure), Aufhebung durch Salzsäure.

Novocain: Diazoreaktion, Reaktion mit Kalomel.

Strychnin: Reaktion mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure.

Veratrin: Farbreaktion mit konz. Schwefelsäure; Reaktion nach Trapp.

Nachweis der aus bicarbonathaltiger Lösung mit Chloroform ausschüttelbaren Stoffe.

Die mit Salzsäure neutralisierte Lösung wird mit Natriumbicarbonat versetzt und 3mal mit je 15 ccm heißem Chloroform ausgeschüttelt. Der nach Abdampfen des Chloroforms verbleibende Rückstand wird geprüft auf:

Morphin: Marquis' Reagens, Fröhdes Reagens; Nachweis von Husemann und Pellagri.

Orthoform: Violettfärbung mit konz. Salpetersäure, Diazoreaktion, Grünfärbung mit Bleidioxyd und Eisessig.

Pilocarpin: Nachweis nach Helch mittels Kaliumdichromat, Chloroform und Wasserstoffperoxyd.

Nachweis der nicht ausschüttelbaren Stoffe.

Die natriumbicarbonathaltige wässerige Phase der letzten Chloroformausschüttelung wird auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Aceton extrahiert. Dabei gehen in Lösung: Citronensäure, etwa noch vorhandene Milchsäure, Glycerin, Tannoform, Hexamethylentetramin; ungelöst bleiben: phenolsulfosaures Zink, Protargol, Airol, Dermatol, Quecksilbersalicylat, Arsacetin, Atoxyl.

Zum Nachweis der in Aceton gelösten Bestandteile wird das Aceton abdestilliert und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Bei Vorhandensein von Tannoform hinterbleibt ein Rückstand, der sich mit roter Farbe in Natronlauge löst. Ferner bildet sich beim trockenen Erhitzen Formaldehyd, der ammoniakalische Silberlösung reduziert.

Hexamethylentetramin: Bildung von Formaldehyd beim Kochen des Acetonrückstandes mit verd. Schwefelsäure und Bildung von Ammoniak nach Übersättigung mit Natronlauge.

Milchsäure: s. oben.

Citronensäure: Verhalten gegenüber Kalkwasser; Reaktion von Denigès.

Glycerin: Überführung in Acrolein und Nachweis desselben.

Der Acetonrückstand wird mit verd. Salzsäure aufgenommen und kurz erhitzt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat nach den Regeln der anorganischen Analyse auf Bi, Hg, As und Zn, der Filterrückstand auf Ag geprüft.

Protargol: Positiver Befund von Ag; Geruch nach verbrannten Haaren beim Erhitzen; positive Biuret-Reaktion.

Dermatol, Airol: Positiver Befund von Bi, ferner positiver Befund von Gallussäure; außerdem positiver Befund von Jod bei Anwesenheit von Airol.

Quecksilbersalicylat: Positiver Befund von Hg. Nachweis der Salicylsäure im Mikrodestillat mit Eisen-3-chlorid.

Phenolsulfosaures Zink: Positiver Befund von Zn. Nachweis von Schwefel, ferner Reaktion mit Formalin-Schwefelsäure.

Arsacetin und Atoxyl: Positiver Befund von As. Atoxyl läßt sich quantitativ mit Quecksilber-2-chloridlösung ausfällen; entsteht im Filtrat mit Kupfer-2-sulfat Niederschlag, so ist auch Arsacetin nachgewiesen.

Fortsetzung des Autorenverzeichnisses:

Schulze, K. E. *66**.
Schwarz, G. 218.
Selleg, Iva 219.
Sellschopp, U. *100**.
Simonard, Paul 221.
Specht, H. 233.
Stanley, W. W. 237.
Stather, Josef 205.
Stephan, K. 226.
Straub 240.
Strohecker, R. *23*.
Sullivan, B. 228.
Tapernoux, A. 222.
Tarassuk, N. P. 218.
Taubitz, A. 238.
Testoni, Mario 208.
Thaler, H. *66**.
Thamann, Frederick 217.
Thompson, William R 201
Tokuoka, Yuzo 202.
Tunmann, P. *82**.
Turnau, R. 222.
Uslar, Horst von 234.
Valentine, G. M. 224.
Vas, Károly 233.
Verkade, P. E. 204, 205, 235.
Vogel, R. 216.
Vollhase, E. *153*.
Voorst, F. Th. van 225.
Waarden, M. van der 221.
Wallis, Everett S. 206.
Watson, Mearns Bruce 220.
Wedum, A. G. 207.
White, W. 224.
Whitnah, C. H. 220.
Wietzel, G. 203.
Willigen, A. H. A. de 205.
Wright, P. A. 224.
Yamasaki, Izue 233.
Yositome, Wataru 233.
Ziegelmayer, Wilhelm 198.

Beilage: Gesetze und Verordnungen.

Gesetze und Verordnungen: Deutsches Reich: Herstellung von Rohwurst und Fleischwaren 1. — Geschenksendungen von Fleisch und Fleischwaren aus dem Ausland 2. — Geschenksendungen aus dem Ausland 2. — Öffentliche Bewirtschaftung von Tieren und tierischen Erzeugnissen 2. — Maßnahmen zur Bewirtschaftung von Tieren und tierischen Erzeugnissen 2. — Versorgung mit Fischen und Fischwaren 2. — Kennzeichnung der Salzheringsfässer 2. — Verbot des Verkaufs von Satzfischen als Speisefische 2. — Einführung der Eierverordnung und der Verordnung zur Durchführung der Eierverordnung in der Ostmark 3. — Eierablieferung der Geflügelhalter 3. — Lagerhaltung 3. — Warenbewegung 3. — Öffentliche Bewirtschaftung von Eiern und Eiererzeugnissen 3. — Verwendung von Milei G zur Herstellung von Lebensmitteln 3. — Öffentliche Bewirtschaftung von Milch, Milcherzeugnissen, Ölen und Fetten 3. — Maßnahmen zur Bewirtschaftung von Milch, Milcherzeugnissen, Ölen und Fetten 3. — Preise und Preisspannen für entrahmte Frischmilch, Buttermilch und geschlagene Buttermilch 3. — Verwendung von entrahmter Frischmilch und Pulver aus entrahmter Milch in gewerblichen Betrieben 4. — Vollkornbrot 4. — Öffentliche Bewirtschaftung von landwirtschaftlichen Erzeugnissen 4. — Öffentliche Bewirtschaftung von landwirtschaftlichen Erzeugnissen 5. — Öffentliche Bewirtschaftung von Getreide, Futtermitteln und sonstigen landwirtschaftlichen Erzeugnissen 5. — Regelung des Bezuges und der Verarbeitung von Mehl zur Herstellung von Dauerbackwaren außer Zwieback 5. — Beimischung von Kartoffelstärkemehl zum Roggenmehl 5. — Kartoffelstärkemehl für die Beimischung zu Mahlerzeugnissen aus Roggen 5. — Gemüse — richtig zubereiten 5. — Regelung der Erzeugung von Gemüse- und Obstkonserven, sterilisierten Gurkenkonserven, Sauerkraut, Obstsüßmost und Rübenkraut 5. — Öffentliche Bewirtschaftung von Zuckerrüben, Zucker und sonstigen Erzeugnissen aus Zuckerrüben 6. — Festsetzung einer Pflichtlagerhaltung von Verbrauchszucker für Verteiler 6. — Öffentliche Bewirtschaftung von Brotaufstrichmitteln und Gewürzen 6. — Bewirtschaftung von Brotaufstrichmitteln 6. — Herstellung von Marmeladen 6. — Regelung des Absatzes von wildwachsenden Beerenfrüchten 6. — Herabsetzung des Verwendungszwanges für Weine deutscher Herkunft bei der Herstellung von Weinessig 7. — Bewirtschaftung von Gewürzen 7. — Preisgestaltung für Kümmel 7. — Kaffee (Beschlagnahme der Kaffeebestände und allgemeines Röstverbot) 7. — Kaffee-Ersatz- und Kaffee-Zusatzstoffe; Kaffee-Ersatzmischungen 7. — Öffentliche Bewirtschaftung von Rohkakao und Süßwaren 8. — Reichsstelle für Tabak in Bremen über die Belieferung des Handels mit Tabakwaren 8. — Getränkeschankanlagen 8. — Preiserhöhung für Trinkbranntwein und trinkbranntweinähnliche Erzeugnisse auf Grund der Kriegswirtschaftsverordnung vom 4. September 1939 (RGBl. I S. 1609) 8. — Polizeiverordnung über das Wirtshausverbot 9. — Verbrauchsregelung für Seifenerzeugnisse und Waschmittel aller Art 9. — Reichsstelle für industrielle Fettversorgung für die Verteilung von Seifenerzeugnissen und Waschmitteln aller Art 9. — Reichsstelle für industrielle Fettversorgung über die Verbrauchsregelung für Seifenerzeugnisse und Waschmittel aller Art 9. — Polizeiverordnung über das Sammeln von Küchen- und Nahrungsmittelabfällen 9. — Luxemburg. Handel mit Milch- und Molkereierzeugnissen: Ausführungsbestimmungen 9. — Niederlande. Beschaffenheit und Bezeichnung von Kakao und Schokolade 10. — Belgien. Verkehr mit Weinen. Fruchtweinen, weinähnlichen Getränken und Erzeugnissen zur Weinbereitung (Beschaffungsüberwachung) 11. — Portugal. Güteüberwachung von Fischerzeugnissen 11.

Rechtsprechung: Betr. §§ 3 Abs. 1,11 des Lebensmittelgesetzes 11. — Betr. die Bezeichnung „Original-Kellerabfüllung" 15. — Gutachtliche Stellungnahme des Reichsgesundheitsamts zur Frage eines Wasserzusatzes für die Auflösung der zur Weinklärung bestimmten Gelatine 16.

Bei der Redaktion liegen folgende weitere Originalarbeiten vor:

1. **J. Großfeld** und **F. Arft:** Zur Auswertung des Calciumoxydgehalts bei Milchbackwaren. (Eing. 27. VI. 39.)

2. **A. Schloemer** und **F. Arft:** Einfluß des Mehlfettes bei der Ermittlung des Butterfettgehaltes fettarmer Backwaren. (Eing. 26. VII. 39.)

3. **A. Wenusch:** Tabakuntersuchungen. V. Teil. (Eing. 28. VII. 39.)

4. **A. Wenusch:** Tabakuntersuchungen. VI. Teil. (Eing. 28. VII. 39.)

5. **A. Schloemer** und **Catravas:** Beziehung des physikalisch-chemischen Zustandes der Lactose zur Ätherextrahierbarkeit. (Eing. 11. VIII. 39.)

6. **E. Lehmann:** Zur Zucker-Bestimmung im Wein. (Eing. 10. VIII. 39.)

7. **R. F. Kardos:** Das Reduktionsvermögen von Zuckerfütterungs- und unreifem Honig. (Eing. 23. VIII. 39.)

8. **J. Großfeld:** Bestimmung des Eierölgehaltes in Backwaren. (Eing. 25. VIII. 39.)

9. **E. Komm** und **G. Lehmann:** Untersuchungen über das Brotaroma. II. (Eing. 26. IX. 39.)

10. **E. Komm** und **H. Lämmer:** Über die Stärke des sauren Geschmacks von in der Süßwarenindustrie gebräuchlichen organischen Säuren. I. (Eing. 3. X. 39.)

11. **E. Komm** und **H. Lämmer:** Über die Stärke des sauren Geschmacks von in der Süßwarenindustrie gebräuchlichen organischen Säuren. II. (Eing. 5. X. 39.)

12. **E. Komm** und **J. Flügel:** Untersuchungen über das Brotaroma. III. (Eing. 6. X. 39.)

13. **H. R. Kanitz** und **E. Dammann:** Über die Einwirkung des Wassers auf die Vorbehandlung von Trockengemüse. (Eing. 10. X. 39.)

14. **A. Schloemer:** Überwachung der im ersten Halbjahr 1939 in Groß-Berlin im Verkehr befindlichen Butter. (Eing. 27. X. 39.)

15. **K. Schmorl:** Zur Erhöhung des Nährwertes von Gartengemüse durch Handelsdünger. (Eing. 3. XI. 39.)

16. **A. Wenusch:** Tabakuntersuchungen. VII. Teil. (Eing. 5. XI. 39.)

17. **H. Fincke:** Kleine Beiträge zur Kenntnis des Gefüges der Kakaobutter bei verschiedenen Wärmegraden. I. und II. (Eing. 9. XI. 39.)

18. **J. Großfeld:** Gehalt von Kakaoschalen und Kakaoschalenfett an Unverseifbarem. (Eing. 26. X. 39.)

19. **B. Semerdjiéw:** Eine Abänderung der Großfeldschen Methode zur Fettgehaltsbestimmung in der Milch. (Eing. 2. XI. 39.)

20. **C. Pyriki:** Vergleichende Untersuchungen über die harzigen Bestandteile des Orienttabaks und seines Rauches. (Eing. 1. XI. 39.)

21. **J. Großfeld:** Ein einfaches Verfahren zur Abscheidung des Unverseifbaren aus größeren Fettmengen. (Eing. 20. XI. 39.)

22. **M. Kondareff:** Bilanz und Verteilung der organischen Säuren in den südbulgarischen Weinen. (Eing. 20. XI. 39.)

23. **A. Wenusch:** Tabakuntersuchungen. VII. Teil. (Eing. 22. XI. 39.)

24. **E. Mörike:** Quantitative Phosphorsäurebestimmung, insbesondere von organischen Stoffen und Lösungen. (Eing. 25. XI. 39.)

25. **H. B. Jensen** und **K. Svanhof:** Untersuchungen über den Gehalt an vitamin-A-wirksamen Verbindungen in dän. Nahrungsmitteln. IV. Leberpastete als Vitamin A-Quelle. (Eing. 25. XI. 39.)

26. **H. Rievel:** Über die Eignung von Trockenstärkesirup (Dryose-Kristallpur) als Zusatz zu Fleischwaren. (Eing. 5. XII. 39.)

27. **H. Fincke:** Kleine Beiträge zur Kenntnis des Gefüges der Kakaobutter bei verschiedenen Wärmegraden. III. (Eing. 9. XII. 39.)

28. **W. Plücker:** Vorgänge beim Entsäuern von Trinkwasser mittels Magno. (Eing. 10. XII. 39.)

29. **A. Wenusch:** Tabakuntersuchungen. IX. Teil. (Eing. 27. XII. 39.)

30. **H. Kluge:** Über den Nachweis von aufgeschlossenem Milcheiweiß und Magermilchpulver in Fleisch und Wurst. (Eing. 29. XII. 39.)

31. **A. Schloemer:** Einfluß der Jahreszeit auf die Größe der Buttersäurezahl des Butterfettes. (Eing. 29. XII. 39.)

32. **E. Töth** und **B. F. Kardos:** Nachweis von Fettabakterin im Schafkäse. (Eing. 13. XII. 39.)

Die Grundlagen unserer Ernährung und unseres Stoffwechsels

Von

Geh. Medizinalrat Dr. **Emil Abderhalden**

o. ö. Professor der Physiologie und der physiologischen Chemie an der Martin-Luther-Universität Halle a. S.

Vierte, vollständig neu verfaßte Auflage. VI, 193 Seiten. 1939. Steif geheftet RM 6.—

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Verlag von Julius Springer in Berlin. — Druck der Spamer A.-G. in Leipzig. — Printed in Germany.

Lebenslauf.

Ich, Paul Erich Tunmann, wurde als Sohn des verstorbenen Prof. Dr. O. Tunmann am 26. 6. 1910 in Bern (Schweiz) geboren. Nach Besuch einer Privatschule in meiner Heimatstadt kam ich an das Realgymnasium nach Gera und später an die Oberrealschule nach Weida. An letzterer legte ich im Frühjahr 1930 die Reifeprüfung mit Erfolg ab. Darnach widmete ich mich dem Apothekerberufe, legte im Frühjahr 1932 das pharmazeutische Vorexamen in Weimar und im Frühjahr 1936 das pharmazeutische Staatsexamen in Erlangen ab. Im Anschluß daran studierte ich Chemie und Lebensmittelchemie, bestand im Februar 1938 das chemische Verbandsexamen und bin seit dieser Zeit mit vorliegender Arbeit beschäftigt.